

# METHOD FOR PRODUCING ORGANOPHOSPHORUS-BASED COMPOUND

**Publication number:** JP2001172290

**Publication date:** 2001-06-26

**Inventor:** TAKEUCHI HIDEO; SATO KAZUNORI; GYOBU SHOICHI

**Applicant:** TOYO BOSEKI

**Classification:**

**- International:** A01N57/36; C07F9/6574; C08K5/527; C09K15/32; C09K21/12; A01N57/36; A01N57/00; C07F9/00; C08K5/00; C09K15/00; C09K21/00; A01N57/00; (IPC1-7): C07F9/6574; A01N57/36; C08K5/527; C09K15/32; C09K21/12

**- european:**

**Application number:** JP19990356062 19991215

**Priority number(s):** JP19990356062 19991215

**Report a data error here**

## Abstract of JP2001172290

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing in a simple operation a high-purity organophosphorus-based compound represented by 6-oxo-(6H)-dibenzo-(c,e)(1,2)- oxaphosphorin from an ortho-phenylphenolic compound. **SOLUTION:** This method comprises the following process: a phosphorus trihalide is reacted with an ortho-phenylphenolic compound followed by heat condensation reaction of the reaction product in the presence of a Friedel-Crafts catalyst including zinc chloride to obtain the objective organophosphorus-based compound; this compound is purified and then hydrolyzed with an equimolar amount of water followed by purifying the hydrolyzate through further hydrolysis and cyclodehydration to obtain another sort of organophosphorus-based compound.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(11)特許出願公開番号

特開2001-172290

(P2001-172290A)

(43)公開日 平成13年6月26日(2001.6.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 7 F 9/6574		C 0 7 F 9/6574	4 H 0 1 1
A 0 1 N 57/36		A 0 1 N 57/36	Z 4 H 0 2 5
C 0 8 K 5/527		C 0 8 K 5/527	4 H 0 2 8
C 0 9 K 15/32		C 0 9 K 15/32	C 4 H 0 5 0
21/12		21/12	4 J 0 0 2
		審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 15 頁)	
(21)出願番号	特願平11-356062	(71)出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日	平成11年12月15日(1999. 12. 15)	(72)発明者	竹内 秀夫 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内
		(72)発明者	佐藤 万紀 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(74)代理人	100092266 弁理士 鈴木 崇生 (外4名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機リン系化合物の製造方法

(57) 【要約】

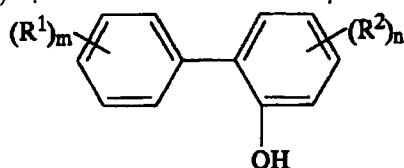
【課題】 オルソフェニルフェノール系化合物から純度の高い6-オキソ-(6H)-ジベンゾ-(c, e)

(1, 2) -オキサホスホリンに代表される有機リン系化合物を簡易な操作で製造する方法を提供すること。

【解決手段】 オルソフェニルフェノール系化合物に、三ハロゲン化リンを反応させ、次いで塩化亜鉛を含むフリーデル・クラフツ型触媒の存在下に加熱縮合させた後、精製工程を施しさらに水により加水分解する。また加水分解を水と等モル比の条件で行い、得られた化合物に加水分解、脱水環化による精製を施す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) :



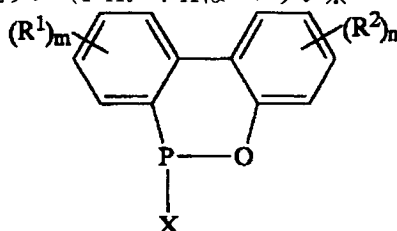
(1)

\* 【化 1】

(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は有機基又はハロゲン原子を示し、 $m$  及び  $n$  は 0~4 の整数を示し、 $m$  または  $n$  が 2~4 の整数の場合に  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ同一又は異な

※原子を示す) を反応させ、次いで塩化亜鉛を含むフリーデル・クラフツ型触媒の存在下に加熱縮合させて、一般式 (2) :

【化 2】

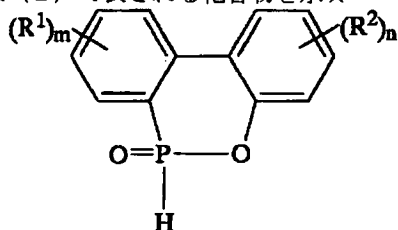


(2)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は前記と同じ。X はハロゲン原子を示す。) で表される有機リン系化合物を製造する工程、さらに当該一般式 (2) で表される化合物を水

20★により加水分解する工程を含む、一般式 (3) :

【化 3】



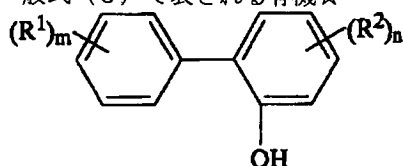
(3)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は前記と同じ。) で表される有機リン系化合物の製造方法において、一般式 (2) で表される化合物に精製工程を施した後に、加水分解工程を施すことを特徴とする一般式 (3) で表される有機

☆リン系化合物の製造方法。

【請求項 2】 一般式 (1) :

【化 4】

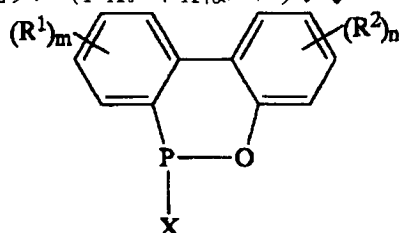


(1)

(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は有機基又はハロゲン原子を示し、 $m$  及び  $n$  は 0~4 の整数を示し、 $m$  または  $n$  が 2~4 の整数の場合に  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ同一又は異な

◆原子を示す) を反応させ、次いで塩化亜鉛を含むフリーデル・クラフツ型触媒の存在下に加熱縮合させて、一般式 (2) :

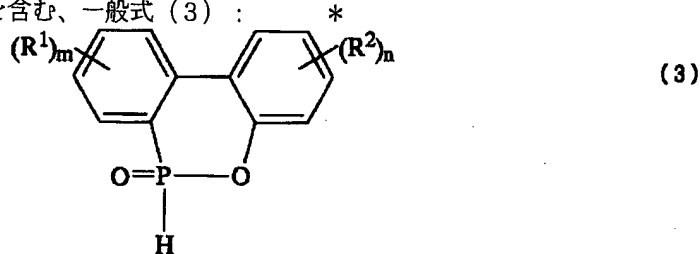
【化 5】



(2)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は前記と同じ。X はハロゲン原子を示す。) で表される有機リン系化合物を製造す

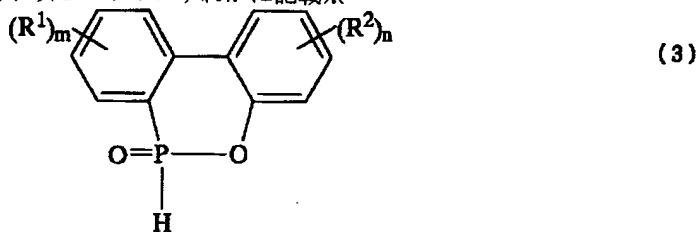
る工程、さらに当該一般式 (2) で表される化合物を水により加水分解する工程を含む、一般式 (3) :



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は前記と同じ。) で表される有機リン系化合物の製造方法において、加水分解工程における一般式 (2) で表される化合物と水の割合を等モル比とするとともに、加水分解工程を経て得られた一般式 (3) で表される有機リン系化合物を、さらに加水分解し、脱水環化する一般式 (3) で表される有機リン系化合物の精製工程を設けることを特徴とする一般式 (3) で表される有機リン系化合物の製造方法。

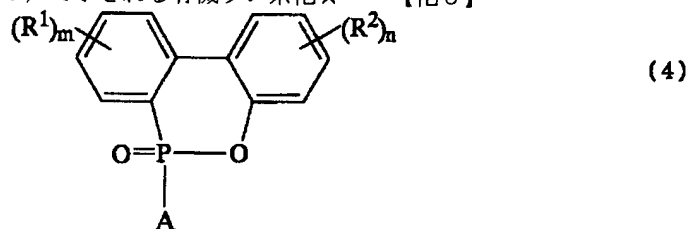
【請求項 3】 一般式 (2) で表される化合物に精製工程を施した後に、加水分解する工程を施す請求項 2 記載の有機リン系化合物の製造方法。

【請求項 4】 一般式 (3) で表される有機リン系化合物に対する、亜鉛化合物の含有量が、亜鉛金属量として、 $30 \text{ ppm} < \text{亜鉛金属量} \leq 2300 \text{ ppm}$  の範囲になるように調整してなる請求項 1~3 のいずれかに記載※



(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は有機基又はハロゲン原子を示し、 $m$  及び  $n$  は 0~4 の整数を示し、 $m$  または  $n$  が 2~4 の整数の場合に  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  はそれぞれ同一又は異なっていてよい。) で表される有機リン系化合物の製造方法、に関する。

【0002】 前記一般式 (3) で示される有機リン系化合物★



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $m$ 、 $n$  は前記と同じ。A は有機基を示す。) で表される有機リン系化合物で表される化合物に誘導でき、当該誘導化合物中の有機基にエステル形成性官能基を導入したものは、ポリエステル共重合成分として有用であり、難燃性のポリエステルを製造しうる。

【0003】

【従来の技術】 従来より、前記一般式 (3) で表される、6-オキソ- (6H) -ジベンゾ- (c, e)

※の有機リン系化合物の製造方法。

10 【請求項 5】 一般式 (3) で表される有機リン系化合物に対するハロゲン化合物の含有量が、ハロゲン原子量として  $250 \text{ ppm}$  以下である請求項 1~4 のいずれかに記載の有機リン系化合物の製造方法。

【請求項 6】 一般式 (3) で表される有機リン系化合物以外に実質的に有機化合物を含有しない請求項 1~5 のいずれかに記載の有機リン系化合物の製造方法。

【請求項 7】 一般式 (3) で表される有機リン系化合物の形状が粉末状である請求項 1~6 のいずれかに記載の有機リン系化合物の製造方法。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、一般式 (3) :

【化 7】

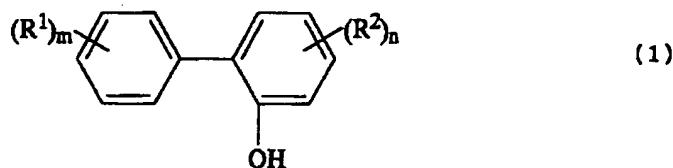
30 ★化合物は、たとえば、高分子化合物原料、潤滑油、有機化合物の酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、殺虫剤、着色防止剤、重合開始剤などの各種の用途に使用される。また、一般式 (3) で表される有機リン系化合物は、一般式 (4) :

【化 8】

(1, 2) -オキサホスホリンに代表される有機リン系化合物 (以下、当該化合物を DOP ともいう。) は、特公昭 47-1643 号公報、特公昭 49-45397 号公報、特公昭 50-1799 号公報、また最近では、特開平 10-1490 号公報、特開平 7-145185 号公報、特開平 8-99983 号公報、特表平 10-510545 号公報などに記載の製造方法により記載されている。

50 【0004】 すなわち、DOP は、一般式 (1) :

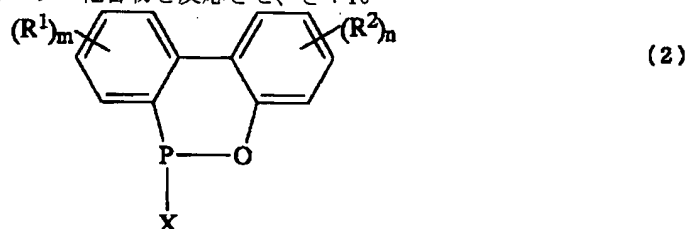
【化9】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $m$ 、 $n$ は前記と同じ。)で表されるオルソフェニルフェノール系化合物(以下、当該化合物をOPPともいう)に三ハロゲン化リン( $PX_3$  :  $X$ はハロゲン原子を示す)等のリン化合物を反応させ、さ

\*らに塩化亜鉛等のフリーデル・クラフツ型触媒の存在下に加熱縮合させて、一般式(2) :

【化10】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $m$ 、 $n$ は前記と同じ。 $X$ はハロゲン原子を示す。)で表される化合物(以下、当該化合物をDOP-Xともいう。)を製造し、次いでDOP-Xを加熱下に水により加水分解する方法により製造している。

※った問題があった。

【0007】

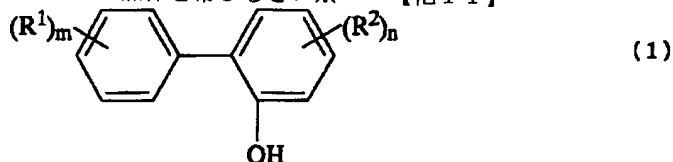
20 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機化合物と反応させた際にコンプレックスを形成しない程度に亜鉛含有量を低減したDOPを製造しうる方法を提供すること、さらにはDOP誘導化合物をポリエステル共重合成分に用いた場合にも、得られるポリエステルの色調を良好に維持しうるDOPを製造しうる方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記問題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す方法により、DOPを製造することにより、前記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、一般式(1) :

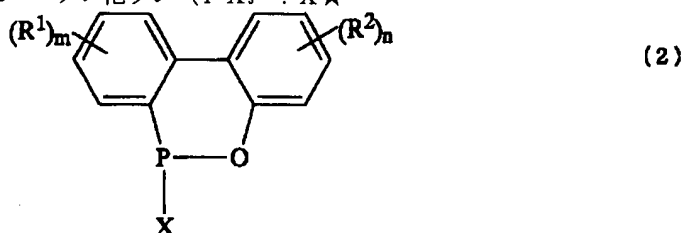
【化11】



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は有機基又はハロゲン原子を示し、 $m$ 及び $n$ は0~4の整数を示し、 $m$ または $n$ が2~4の整数の場合に $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ同一又は異なっていてよい。)で表されるオルソフェニルフェノール系化合物(OPP)に三ハロゲン化リン( $PX_3$  :  $X$ ★

★はハロゲン原子を示す)を反応させ、次いで塩化亜鉛を含むフリーデル・クラフツ型触媒の存在下に加熱縮合させて、一般式(2) :

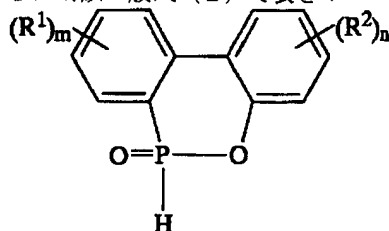
【化12】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は前記と同じ。Xはハロゲン原子を示す。) で表される有機リン系化合物 (DOP-X) を製造する工程、さらに当該一般式 (2) で表さ\*

\*れる化合物を水により加水分解する工程を含む、一般式 (3) :

【化13】



(3)

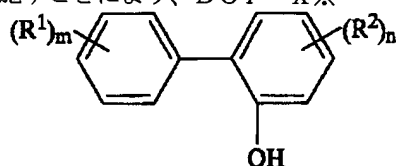
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は前記と同じ。) で表される有機リン系化合物 (DOP) の製造方法において、一般式 (2) で表される化合物に精製工程を施した後に、加水分解工程を施すことを特徴とする一般式 (3) で表される有機リン系化合物の製造方法、に関する。

10※から触媒残渣、ハロゲン化合物、OPPに含まれる不純物を除去できDOPの純度を簡易な操作により向上することができる。また得られるDOP中の亜鉛化合物の含有量を調整できる。

【0010】このように、DOPの製造にあたり、DO

P-Xに精製工程 (a) を施すことにより、DOP-X※

【化14】

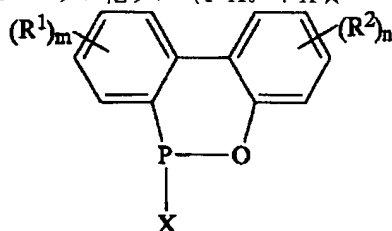


(1)

(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は有機基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0~4の整数を示し、mまたはnが2~4の整数の場合に $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ同一又は異なっているいてもよい。) で表されるオルソフェニルフェノール系化合物 (OPP) に三ハロゲン化リン ( $PX_3$  : X★

★はハロゲン原子を示す) を反応させ、次いで塩化亜鉛を含むフリーデル・クラフツ型触媒の存在下に加熱縮合させて、一般式 (2) :

【化15】

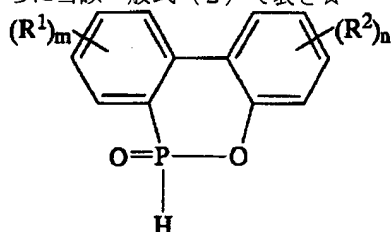


(2)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は前記と同じ。Xはハロゲン原子を示す。) で表される有機リン系化合物 (DOP-X) を製造する工程、さらに当該一般式 (2) で表さ☆

☆れる化合物を水により加水分解する工程を含む、一般式 (3) :

【化16】



(3)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は前記と同じ。) で表される有機リン系化合物 (DOP) の製造方法において、加水分解工程における一般式 (2) で表される化合物と水の割合を等モル比とするとともに、加水分解工程を経て得られた一般式 (3) で表される有機リン系化合物を、さらに加水分解し、脱水環化する一般式 (3) で表される有機リン系化合物の精製工程を設けることを特徴とする一般式 (3) で表される有機リン系化合物の製造方

法、に関する。

【0012】DOPの製造方法において、加水分解工程における、DOP-Xと水の割合は等モル比に設定することにより、ハロゲン化水素ガスを含む廃液 (たとえば、塩酸廃液等) の生成がなく、しかもハロゲン化水素ガスを定量的に分離でき、DOP中のハロゲン化合物の含有量を低減できるとともに、得られたDOPの純度を向上するための、精製工程 (b) として、DOPをさら

に加水分解し、脱水環化する工程を設けることにより、触媒残渣、ハロゲン化合物、OPPに含まれる不純物をより効果的に除去できる。

【0013】さらに、前記DOPの製造方法において、DOP-Xに精製工程(a)を施した後に、加水分解する工程を施すことにより、触媒残渣、ハロゲン化合物、OPPに含まれる不純物の除去や、DOP中の亜鉛化合物の含有量等の調整により有効である。

【0014】このような製造方法により、DOP中の、触媒残渣、ハロゲン化合物、OPPに含まれる目的化合物以外の有機化合物の含有率を低減できるが、DOPに対する、亜鉛化合物の含有量が、亜鉛金属量として、30ppm<亜鉛金属量≤2300ppmの範囲になるように調整するのが好ましい。DOPに対する亜鉛化合物の量を30ppmを超えて含有させるように調整することにより、DOPの誘導化合物を用いたポリエステルの色調を良好に維持する。これらの観点からDOPに対する亜鉛金属量は50ppm以上とするのが好ましい。なお、亜鉛化合物が存在する場合に、ポリエステルの色調が良好となるのは、アンチモン化合物よりも還元性の高い亜鉛化合物が優先的に還元され、アンチモン化合物の還元が抑制される結果であると推測される。一方、DOPに対する亜鉛金属量が多くなると、有機化合物と反応させた際にコンプレックスを形成して不溶解物を生成し易く、たとえば、ポリエステを紡糸する場合にはノズルの背圧上昇の原因となり操業性を悪くする傾向があるため、DOPに対する亜鉛金属量は500ppm以下、さらには300ppm以下とするのが好ましい。より好ましくは200ppm以下である。

【0015】さらには、亜鉛含有量を上記所定範囲に調整するのは、DOPの合成後に触媒残渣を完全に除去精製するよりも容易であり、DOP合成後の精製工程を簡略化するうえでも有利である。

【0016】また、前記DOPには、通常、製造で生じるハロゲン化合物が残存するが、当該ハロゲン化合物の含有量は、DOPに対し、ハロゲン原子量として、250ppm以下になるように調整するのが好ましい。DOPに対する、ハロゲン原子量は少ない程よく、150ppm以下とするのがより好ましい。ハロゲン原子量を低減させることにより、たとえば、DOPの誘導化合物を用いてポリエステを製造する際に、エチレングリコール等のジオール成分がジエチレングリコール等に二量化するなどの反応不純物の生成を抑制でき、ポリエステの融点低下を抑止して耐熱性を向上できる。

【0017】また、前記DOPからは、原料であるOPP等のDOP以外の有機化合物を実質的に除去するのが好ましい。DOP以外の有機化合物を実質的に除去したものは、高度に白色であり、減圧蒸留などの溶融精製工程を特に必要とせず、精製工程の簡略化が可能である。また、かかるDOPは、通常、粉末状を呈し、粉末状物

は取り扱いが容易であり、有機溶媒への溶解性も良好であり生産性に優れる。なお、DOP以外の有機化合物を実質的に含有していないとは、DOPが粉末状を呈する程度に、DOPの純度が高いことをいい、たとえば、DOP以外の有機化合物の含有量が10000ppm以下の場合をいう。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法の原料であるOPPは前記一般式(1)で表される通りであり、一般式(1)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の有機基としては、たとえば、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1~4程度のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、シクロアルキル基等の炭化水素基、当該アルキル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基に対応するアルコキシル基、アリールオキシ基等、カルボキシル基またはそのエステル基等の各種のものを例示でき、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子等を例示できる。

【0019】本発明の製造方法は、まず、かかるOPPに三ハロゲン化リンを反応させ、さらにフリーデル・クラフツ型触媒の存在下に加熱縮合させてDOP-Xを製造する。

【0020】前記OPPと三ハロゲン化リンのモル比(OPP:三ハロゲン化リン)は、通常1:1~2程度、好ましくは1:1.1~1.5程度である。

【0021】三ハロゲン化リンとしては三塩化リン、三臭化リンがあげられるが、通常、三ハロゲン化リンとしては、三塩化リンが用いられる。なお、本発明の有機リン系化合物に残存するハロゲン化合物の殆どは、三ハロゲン化リンに由来するため、三ハロゲン化リンとして三塩化リンを用いた場合のハロゲン化合物含有量は、塩素化合物含有量である。

【0022】フリーデル・クラフツ型触媒としては、通常、塩化亜鉛を用いるが、塩化亜鉛以外にも塩化第一銅、塩化第二銅、塩化スズ、塩化水銀、塩化鉄などの金属ハロゲン化物のほか、金属亜鉛、金属アルミニウム、金属銅またはこれらの金属酸化物で反応系内においてハロゲン化物に変化しうるものを用いることができる。

【0023】前記触媒の使用量は、通常は、OPP100重量部に対し0.05~3部程度、好ましくは0.1~1部程度である。

【0024】反応温度は、通常、30~250℃程度、好ましくは50~230℃程度で、あり、反応時間は反応温度、触媒使用量等他の反応条件によるが、通常3~35時間程度、好ましくは5~15時間である。反応の終了は、反応進行に伴って発生するハロゲン化水素ガスがなくなった時点とする。

【0025】ここでDOP-Xに精製工程(a)を施すことにより、触媒残渣、ハロゲン化合物、OPPに含

れる不純物を除去することができる。また、得られるDOPの亜鉛化合物の含有量を調整も容易になる。

【0026】(a)の精製方法としては、具体的には得られたDOP-Xを、(a1)有機溶媒で洗浄する方法、(a2)減圧蒸留する方法、(a3)再結晶する方法等があげられる。(a1)有機溶媒で洗浄する方法に用いる有機溶媒としては、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族系溶媒等があげられる。これらのなかでも、トルエンがOPP中の不純物をよく溶解し好ましい。有機溶媒の使用量は、通常、DOP-Xに対して0.05重量%以上であり、少量の有機溶媒によりDOP-Xを洗浄できる。有機溶媒の使用量の上限に制限はないが、通常、DOP-Xに対して50重量%以下とするのが適当である。洗浄精製はDOP-Xに有機溶媒を所定量添加して攪拌溶解してした後、上澄みを除去することにより行う。(a2)減圧蒸留する方法は、133Pa程度の減圧下、220~250℃程度で行う。(a3)再結晶する方法は、アルコール等で再結晶することにより行う。これら精製(a)のなかでも、(a1)の操作が簡易であり好ましい。

【0027】次いで、DOP-Xを加熱下に水により加水分解することによりDOPを製造する。加水分解の反応温度は、50~250℃程度、反応時間は1~10時間程度である。

【0028】水の使用割合は、DOP-Xの等モル相当量以上であれば特に制限はないが、DOP-Xと水を等モル相当比で反応させた場合には、ハロゲン化水素ガスを含む廃液(たとえば、塩酸廃液等)の生成がなく、しかもハロゲン化水素ガスを定量的に分離でき、好ましい。DOP-Xと水を等モル比で反応させる方法では、DOP-Xと水をモル比で1:1の割合で反応させ、反応により生成するハロゲン化水素ガスをその生成速度に合わせて除去しながら反応させる。加水分解反応の終了は、反応進行に伴って発生するハロゲン化水素ガスがなくなった時点とする。

【0029】一方、加水分解に過剰量の水を用いた場合には、DOPはさらに加水分解されるため、DOPの加水分解物を単離した後に、DOPの加水分解物を加熱脱水環化してDOPにする。加熱脱水環化は、通常10~15kPa程度の減圧下、110~180℃程度で行う。

【0030】また、前記加水分解は、有機溶媒の存在下に行うこともできる。有機溶媒としては、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族系溶媒等があげられる。有機溶媒の使用量は原料OPP100重量部に対し1000重量部程度以下、好ましくは500重量部以下である。

【0031】こうして得られたDOPは、精製工程

(b)を施すことにより、触媒残渣、ハロゲン化合物、OPPに含まれる不純物を除去して、DOPの純度を向上させる。精製によりDOPは、高純度白色で微粉末状を呈するようになる。

【0032】DOPの精製は、DOP-Xの加水分解に過剰量の水を用いた場合には、DOPの加水分解物を単離した後に、これを加熱脱水環化するため、DOPの加水分解物に精製(b1)を施す。

【0033】DOPの加水分解物の精製(b1)は、加水分解時の有機溶剤の存在の有無により、それに応じた精製を適宜に行う。たとえば、加水分解時に有機溶剤が存在しない場合(b1-1)には、DOPの加水分解物を蒸留する方法、再結晶する方法、アルカリ金属水酸化物を添加して加熱した後、脱色処理して、さらに酸析する方法等によりDOPの加水分解物の精製を行う。減圧蒸留する方法、再結晶する方法は、精製(a)と同様の方法を採用できる。アルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等があげられ、脱色処理には活性炭、活性白土等が用いられ、酸析には硫酸、塩酸等が用いられる。

【0034】加水分解時に有機溶剤が存在する場合(b1-2)には、水層を分離した後、必要に応じて加圧加熱下に油層を水で数回洗浄し、さらに油層から残留水分を除去した後、脱色処理することにより精製を行う。さらに必要により、水洗浄、有機溶媒洗浄、ろ過を行い、DOPの加水分解物の精製を行う。なお、脱色処理は上記同様の方法を採用できる。

【0035】一方、DOP-Xと等モル相当量の水を用いて加水分解反応を行った場合には、反応生成物としてDOPが得られるため、反応終了後、得られたDOPに精製(b2)を施す。DOPの精製(b2)は、DOPに有機溶媒を加えて冷却した後、生成物をろ過し、さらに有機溶媒で洗浄する方法、蒸留する方法、再結晶する方法などにより行うことができる(b2-1)。また、DOP-Xと等モル相当量の水を用いた加水分解反応により得られたDOPは、前記DOPの精製(b2-1)を施すことができる他に、得られたDOPに、さらに温水を添加して加水分解し、DOPを加水分解物に変換して(b1:b1-1、b1-2のいずれも)と同様の精製を施すことができる(b2-2)。この場合には、DOPの加水分解物は、精製(b2-2)の後、脱水環化する。なお、DOPの精製(b2)は、DOPに精製(b1)を施した後に、さらに施すこともできる。

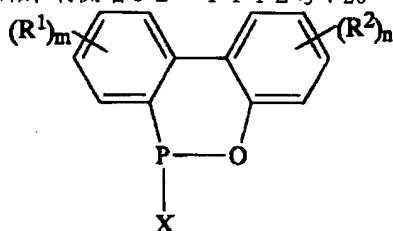
【0036】これら精製(b)のなかでも、得られたDOPを、さらに加水分解した後、DOPの加水分解物に精製を施してから脱水環化する方法が好ましい(b2-2)。(b2-2)における精製手段としては(b1-1)と同様の操作が好ましい。特に、かかる精製を、DOP-Xと等モル相当量の水を用いて、加水分解反応を



行くと塩酸廃水がなく、また効果的にDOPの加水分解精製を行うことができDOPの純度を向上できる。

【0037】上記方法の他、(c)原料として高純度のOPPを用いる方法によれば、DOP以外の有機化合物の含有率を低減できる。高純度のOPPの調製は、通常、純度80%以上のOPPを、有機溶媒で洗浄することにより行う。有機溶媒としては、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族系溶媒等があげられる。これらのなかでも、トルエンがOPP中の不純物を最もよく溶解し好ましい。有機溶媒の使用量は、通常、OPPに対して0.05重量%以上であり、少量の有機溶媒によりOPPを洗浄できる。有機溶媒の使用量の上限に制限はないが、通常、OPPに対して50重量%以下とするのが適当である。洗浄精製はOPPに有機溶媒を所定量添加して攪拌溶解した後に、冷却してから上澄みを除去することにより行う。

【0038】なお、OPPの合成方法は、特開昭50-18444号公報、特開昭55-33417号公報、特開昭56-20533号公報、特開昭62-4442号\*20



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は有機基又はハロゲン原子を示し、 $m$  及び  $n$  は0~4の整数を示し、 $m$  または  $n$  が2~4の整数の場合に  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ同一又は異なっているもよい。また、 $A$  は  $R^1$  及び  $R^2$  と同一又は異なる有機基を示す。) で表される有機リン系化合物に誘導できる。

【0042】DOPの一般式(4)で表される有機リン系化合物への誘導は、たとえば、DOPを、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸系化合物にマイケル付加反応させる方法、アルデヒド化合物、カルボニル化合物等に付加させる方法、オキシラン化合物に付加する方法、DOPとフリーデル・クラフツ反応しうるフェノール系化合物等の芳香族系化合物を反応させる方法、DOPと脱水縮合しうる水酸基等を有する化合物を反応させる方法により合成できる。

【0043】なお、一般式(4)において有機基(A)は、特に制限されず、また有機基(A)は誘導体に直接導入されるものに限らず、有機基(A)が官能基を有する場合には、DOPに官能基を有する有機基(A)を導入する際にまたは導入した後に、当該官能基にさらに有機化合物等を反応させたものを含む。

【0044】かかる有機基(A)としては、各種のものを例示できるが、有機基のなかで、水酸基、カルボキシ

\* 公報、特開平5-201904号公報などに記載されているが、これらの方法では、OPPの出発原料であるジベンゾフラン、*o*-シクロヘキセニルシクロヘキサン、2-シクロヘキシルフェノールなどが得られるOPP中に不純物として残存している。

【0039】このようにして製造されたDOPは、製造工程において、得られるDOP中に前記所定量の亜鉛化合物が含まれるように、またハロゲン化合物、DOP以外の有機化合物の含有率が少なくなるように調製するのが好ましい。

【0040】また、DOPの形状は、塊状、ブロック状、フレーク状、粉末状のいずれでもよいが、粉末状とするのが好ましい。DOPを粉末状にする手段は、粉碎等の各種の手段により適宜に行うことができるが、前記各種の精製方法により、DOP中の不純物を除去することにより、DOPを粉末状物で取得しうる。

【0041】得られたDOPは、各種の用途に応じて適宜に一般式(4)：

【化17】

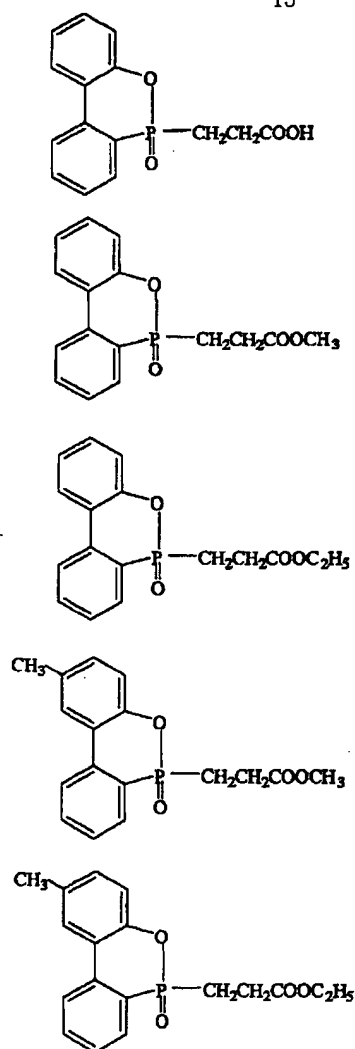
(2)

ル基、カルボン酸エステル基等のエステル形成性官能基を含有する有機基を有するものはポリエステル形成成分として使用され、ポリエステルに難燃性を付与する。かかる有機基としてエステル形成性官能基を有する一般式(2)で表される有機リン系化合物としては、具体的には、下記化学式(a)~(z)、( $\alpha$ )~( $\delta$ )で表されるものを例示できる。

【0045】

【化18】

15



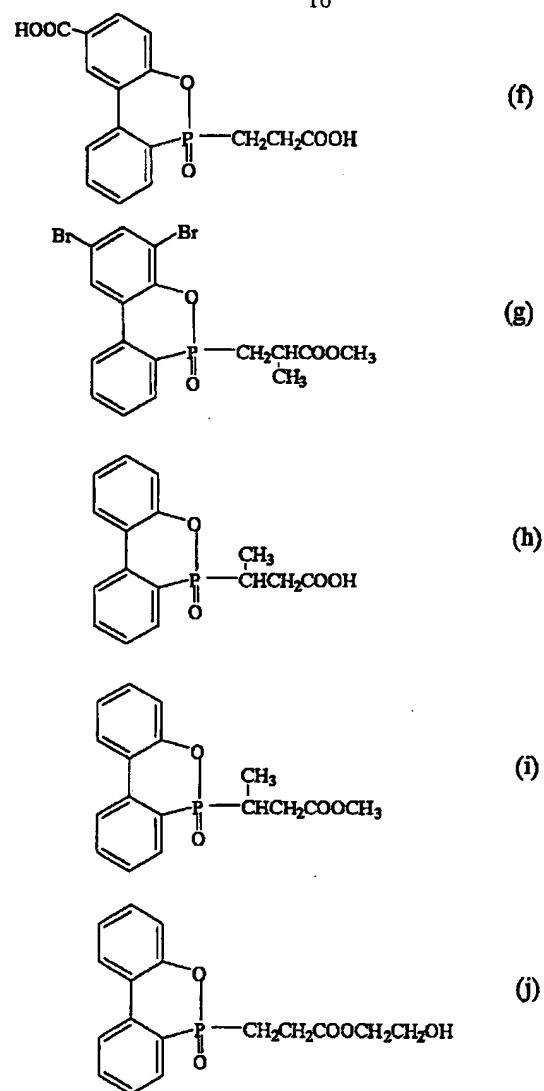
【化 19】

16

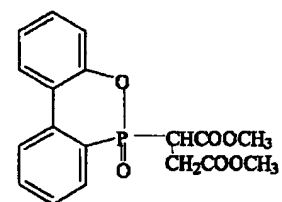
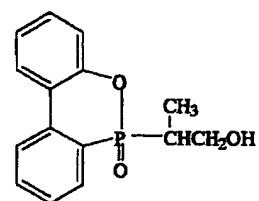
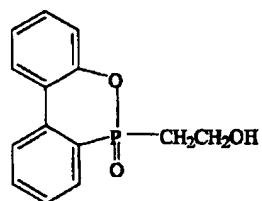
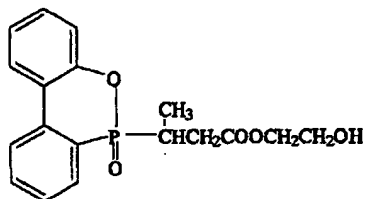
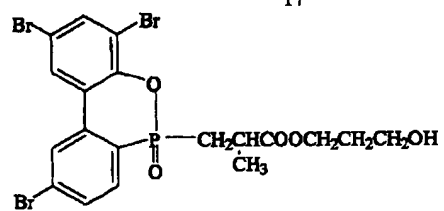
10

20

30 【化 20】

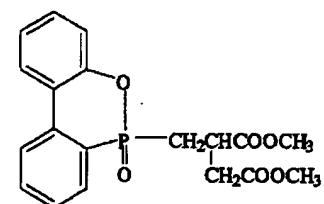
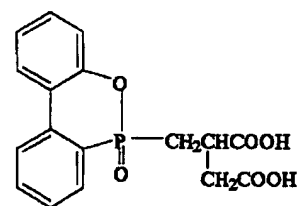
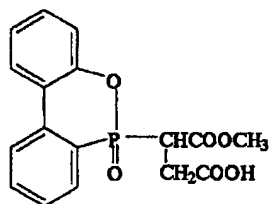
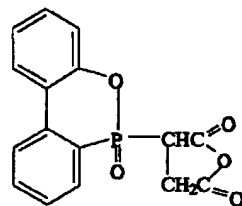
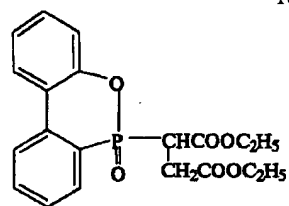


17



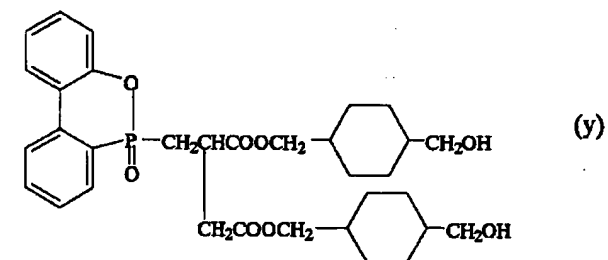
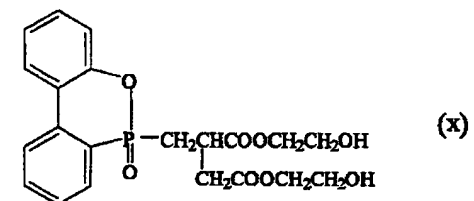
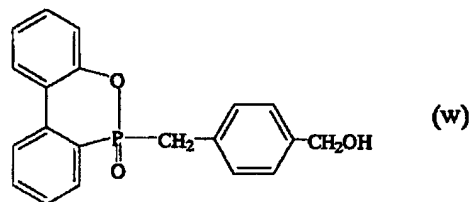
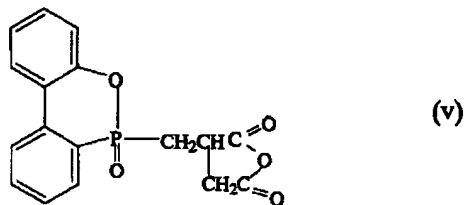
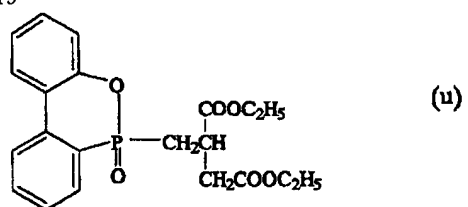
【化 2 1】

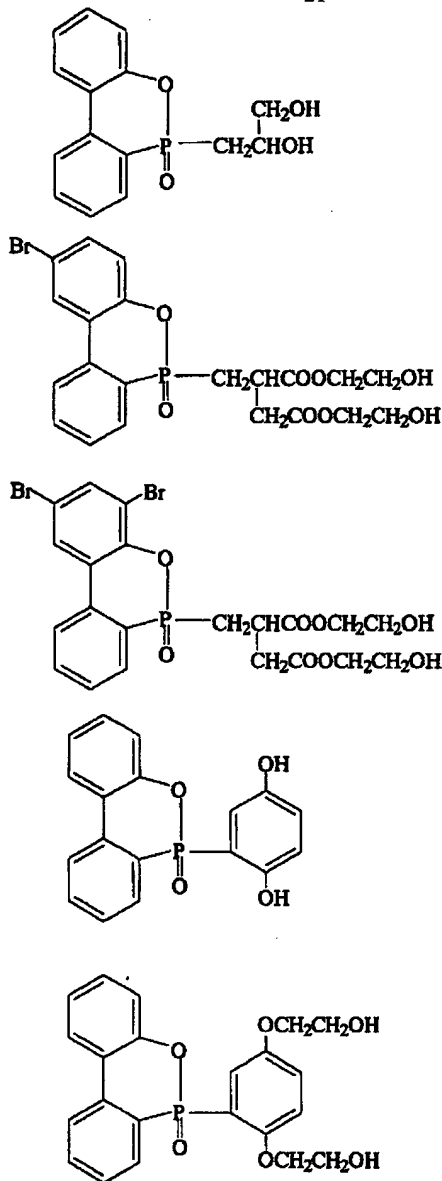
18



【化 2 2】

19





エステル形成性官能基を含有する有機基を有する一般式  
(4) 表されるDOP誘導体化合物は、ジカルボン酸成分およびジオール成分等のエステル形成成分からポリエステルを製造する方法において、前記エステル形成成分として用いられる。

【0046】なお、ジカルボン酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、1, 2-ビス(4-カルボキシフェノキシ)エタン、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2, 5-ジブロムテレフタル酸、テトラブロムテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等の脂環族ジカルボン酸およびその低級アルコールエステル等があげられ、ジオール成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、トリメチレングリ

コール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等があげられる。また重合方法、重合触媒としては、従来よりポリエステルの製造に使用されているものを特に制限なく使用でき、また安定剤などの各種添加剤、つや消し剤などを添加するのも任意である。また、当該有機リン系化合物の使用量は、ポリエステル中のリン原子の含有量が500~50000ppmとなるような範囲で用いるのが好ましい。

【0047】かかるポリエステルは、たとえば、特公昭55-41610号公報に記載されている。かかるポリエステルの製造は、エステル交換法、直接エステル化法のいずれの方法を採用する場合にも適用できる。特にポリエステルの重合触媒として、アンチモン系化合物を用いた場合には、前記所定量の亜鉛化合物を含有させることにより、アンチモン系化合物の還元が抑制される。

【0048】アンチモン触媒としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモングリコレート、アンチモングリコラート、酢酸アンチモン、アンチモンフェノラートなどアンチモン化合物があげられる。

【0049】

【実施例】次に本発明の実施例について説明するが、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。なお、各例中「部」「%」はいずれも重量基準である。

【0050】実施例1 (DOPの合成)

純度95%の粗オルソフェニルフェノール(OPP) 1000部にトルエン4.9部を添加して室温で約1時間攪拌し、上澄み液を除去した。次いで、オルソフェニルフェノール1000部と三塩化リン1009部を、モル比1:1.25の割合で反応釜に添加し、室温で1時間混合後、5時間かけて150℃まで昇温させると塩化水素が発生した。これに塩化亜鉛5.9部を添加し、200℃で4時間反応させて、6-クロロ(6H)-ジベンゾー(c, e)(1, 2)-オキサホスホリン(DOP-X)を得た。

【0051】得られたDOP-Xにトルエン500部を添加して室温で約1時間攪拌し、上澄み液を除去して、DOP-Xの精製を行った。

【0052】さらに、これにオルソフェニルフェノールとのモル比で1:1となるように水77部を添加し、またトルエン1000部を添加して加水分解を還流状態下に行うとともに、発生する塩化水素ガスを除去した。

【0053】次いで50~60℃の温水1000部を添加し、攪拌した後、水層を分離し、さらに水500部で水洗浄を3回行った。その後、油層中の水分を共沸脱水した後、活性炭処理を行い、次いで、これに水2000部を添加し溶解して冷却した後、固形物を取り出し、さらに水1000部で洗浄した。これを130℃で、1

3. 3 kPaの減圧下で、脱水して粉末状の6-オキソ- (6H) -ジベンゾ- (c, e) (1, 2) -オキサホスホリン (DOP) を得た。なお、ろ液からもさらにDOPを回収できた。

【0054】DOPが含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量は、原子吸光分析およびイオンクロマト測定法により測定した。不純物の有機化合物の含有量は、NMR分析、IR分析により定量した。結果を表1に示す。

#### 【0055】実施例2

実施例1において、DOP-Xを製造した後にトルエンによる処理を施すことなく加水分解反応まで実施例1と同様の操作を行った。その後、生成物を冷却して白色粒状物を分離した。次いで、8%水酸化ナトリウム水溶液8000部を加え、しかもこの液を中性になるようにした。これを活性炭でろ過し、ろ液にさらに20%硫酸水溶液を徐々に添加して白色結晶を得た。これを130℃で、13.3 kPaの減圧下で、脱水して粉末状のDOPを得た。DOPが含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0056】実施例3

実施例1において、DOP-Xを製造した後にトルエンによる処理を施さないこと以外は実施例1と同様にして粉末状のDOPを得た。DOPが含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0057】実施例4

実施例1において、DOP-Xを製造した後にトルエンによる処理を施すことなく加水分解反応まで実施例1と同様の操作を行い、しかもその後の水洗浄の回数を2回に変更した以外は実施例1と同様にして粉末状のDOPを得た。DOPが含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0058】実施例5

実施例1において、OPPにトルエンによる処理を施すことなく、しかもDOP-Xを製造した後にトルエンによる処理を施さないこと以外は実施例1と同様の加水分解反応を行った。その後、生成物を冷却して白色粒状物を分離した。次いで、8%水酸化ナトリウム水溶液8000部を加え、しかもこの液を中性になるようにした。これを活性炭でろ過し、ろ液にさらに20%硫酸水溶液を徐々に添加して白色結晶を得た。これを130℃で、13.3 kPaの減圧下で、脱水して塊状のDOPを得た。DOPが含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0059】実施例6

実施例1において、OPPにトルエンによる処理を施さないこと以外は実施例1と同様の加水分解反応を行った。その後、生成物を冷却して白色粒状物を分離した。次いで、8%水酸化ナトリウム水溶液8000部を加え、しかもこの液を中性になるようにした。これを活性

炭でろ過し、ろ液にさらに20%硫酸水溶液を徐々に添加して白色結晶を得た。これを130℃で、13.3 kPaの減圧下で、脱水して粉末状のDOPを得た。DOPが含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0060】比較例1

実施例1において、DOP-Xを製造した後にトルエンによる精製を行わなかったこと以外は実施例1と同様の加水分解反応を行った。その後、生成物にトルエン1000部を添加して冷却した。次いで生成物を冷却して固形生成物をろ過して取り出した後、トルエン300部で洗浄し、粉末状のDOPを得た。DOPが含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0061】比較例2

実施例1において、DOP-Xの製造までは同様の操作を行った。次いで、水8000部を加え、過剰の水の存在下に加水分解を還流状態下に行った。その後、生成物を冷却して、白色粒状物をろ過した。次いで、8%水酸化ナトリウム水溶液8000部を加え、しかもこの液を中性になるようにした。これを活性炭でろ過し、ろ液にさらに20%硫酸水溶液を徐々に添加して白色結晶を得た。これを130℃で、13.3 kPaの減圧下で、脱水して塊状のDOPを得た。DOPが含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0062】応用例1-1 (DOP誘導体の合成)

実施例1で得られたDOP216部、イタコン酸130部およびエチレングリコール346部、窒素雰囲気下水を留出させながら160℃で2時間反応させて、化17中の(x)に相当する化合物を製造した。得られた当該化合物に不溶物コンプレックスは認められなかった。

#### 【0063】応用例2-6-1

応用例1-1において、実施例1で得られたDOPの代わりに、実施例2-6で得られたDOPを用いた以外は実施例1と同様にして、化22中の(x)に相当する化合物を製造した。得られた当該化合物に不溶物コンプレックスは認められなかった。

#### 【0064】比較応用例1-1

応用例1-1において、実施例1で得られたDOPの代わりに、比較例1で得られたDOPを用いた以外は実施例1と同様にして、化22中の(x)に相当する化合物を製造した。得られた当該化合物に不溶物コンプレックスが認められた。なお、比較例1で得られたDOPはフレーク状物のため粉碎して用いた。

#### 【0065】比較応用例2-1

応用例1-1において、実施例1で得られたDOPの代わりに、比較例2で得られたDOPを用いた以外は実施例1と同様にして、化22中の(x)に相当する化合物を製造した。得られた当該化合物に不溶物コンプレックス

スが認められなかった。なお、比較例2で得られたDOPはフレーク状物のため粉碎して用いた。

【0066】応用例1-2（ポリエステル合成）

攪拌機、蒸留塔および圧力調整器を備えたステンレス製オートクレープに、テレフタル酸401重量部、応用例1-1で得たDOP誘導体67重量部（得られるポリエステルに対するリンの含有量6000ppm）およびエチレングリコール259重量部を仕込み、さらに三酸化アンチモン0.17部およびトリエチルアミンを加えた後、230℃、ゲージ圧0.245MPaで生成する水を除去しながら2時間エステル化を行った。続いて、1時間の系内の温度を275℃まで昇温しながら、系の圧力を叙所に減じて13.3Paとし、この条件下で2時間共重合反応を行った。得られたポリエステルの固有粘度は0.620であり、カラー値のL値は56.4、b値は3.5であった。

【0067】固有粘度：フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン混合溶液（重量比（3/2））、30℃で測定した。

【0068】カラー値：ポリエステルチップをハンター色差計にて測定した。L値は大きくなるほど白味の強いことを示す。b値は高いほど黄味の強いことを示す。 \*

\*【0069】応用例2-6-2

応用例1-2において、応用例1-1で得られたDOP誘導体の代わりに、応用例2-6-1で得られたDOP誘導体を用いた以外は応用例1-2と同様にして、ポリエステルを合成を製造した。得られたポリエステルの固有粘度、L値、b値を表1に示す。

【0070】比較応用例1-2-2

応用例1-2において、応用例1-1で得られたDOP誘導体の代わりに、比較応用例1-2-1で得られたDOP誘導体化合物を用いた以外は応用例1-2と同様にして、ポリエステルを合成を製造した。得られたポリエステルの固有粘度、L値、b値を表1に示す。

【0071】比較応用例2-2

応用例1-2において、応用例1-1で得られたDOP誘導体の代わりに、比較応用例2-1で得られたDOP誘導体化合物を用いた以外は応用例1-2と同様にして、ポリエステルを合成を製造した。得られたポリエステルの固有粘度、L値、b値を表1に示す。

【0072】以上の実施例、比較例、応用例および比較応用例の結果を表1にまとめた。

【0073】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
D	亜鉛金属含有量 (ppm)	85	32	98	250	30	33	2400	1
O	塩素原子含有量 (ppm)	110	94	125	211	105	102	2350	220
P	不純物含有量 (%)	0	0.5	0	0	6	1	5	5
	形状	粉末	粉末	粉末	粉末	塊状	粉末	粉末	塊状
		応用例1	応用例2	応用例3	応用例4	応用例5	応用例6	比較 応用例1	比較 応用例2
	不溶物コンプレックス	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし
ポリ ステ ル	固有粘度	0.620	0.610	0.605	0.613	0.621	0.615	0.615	0.62
	L値	56.4	56.0	56.3	57.1	55.8	56.1	55.9	51.0
		3.5	4.2	3.5	4.0	7.8	5.0	8.1	7.3

表1の結果から、本発明によりDOP中の亜鉛金属含有量を低減でき、コンプレックスがなく、しかも塩素（ハロゲン）原子含有量を低減することによるジエチレングリコールの形成による不溶物を抑えることができることが認められる。また亜鉛含有量を所定範囲とすること※

※により、アンチモン系触媒を用いた場合にもポリエステルの色調を白色に維持できることが認められる。また、精製工程を選択することにより、有機不純物を低減させることができ、DOPの形状を粉末状で収得しうることが認められる。

フロントページの続き

(72)発明者 形舞 祥一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 4H011 AC01  
4H025 AA65  
4H028 AA35 AA46  
4H050 AA02 AB02 AB40 AB50 AB61  
AB80 AB83 AB84 AB99 AD11  
AD15 AD17 BA07 BA37 BB11  
BB12 BC10 BC31 BC34 BD10  
BD70 BE50 BE60 WA01 WA02  
WA15 WA22 WA23 WA24 WA26  
4J002 CF001 EW116 EW136 FD136



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成17年12月8日(2005.12.8)

【公開番号】特開2001-172290(P2001-172290A)

【公開日】平成13年6月26日(2001.6.26)

【出願番号】特願平11-356062

【国際特許分類第7版】

C 0 7 F 9/6574

A 0 1 N 57/36

C 0 8 K 5/527

C 0 9 K 15/32

C 0 9 K 21/12

【F I】

C 0 7 F 9/6574

A 0 1 N 57/36 Z

C 0 8 K 5/527

C 0 9 K 15/32 C

C 0 9 K 21/12

【手続補正書】

【提出日】平成17年10月25日(2005.10.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

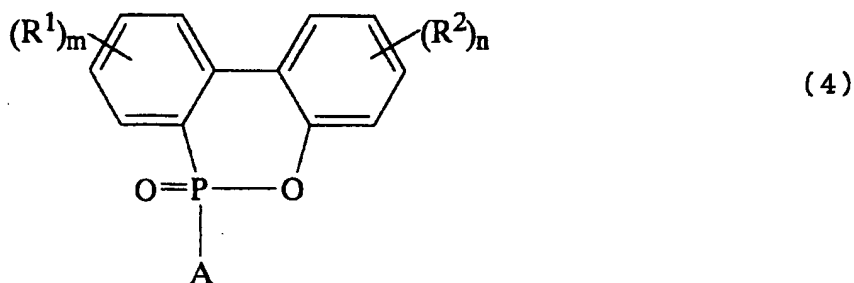
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

得られたDOPは、各種の用途に応じて適宜に一般式(4)：

【化17】



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は有機基又はハロゲン原子を示し、 $m$  及び  $n$  は0～4の整数を示し、 $m$  または  $n$  が2～4の整数の場合に  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ同一又は異なっているいてもよい。また、 $A$  は  $R^1$  及び  $R^2$  と同一又は異なる有機基を示す。) で表される有機リン系化合物に誘導できる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
D O P	亜鉛金属含有量 (ppm)	85	32	98	250	30	33	2400	1
	塩素原子含有量 (ppm)	110	94	125	211	105	102	2350	220
	不純物含有量 (%)	0	0.5	0	0	6	1	5	5
	形状	粉末	粉末	粉末	粉末	塊状	粉末	粉末	塊状
		応用例 1	応用例 2	応用例 3	応用例 4	応用例 5	応用例 6	比較 応用例 1	比較 応用例 2
不溶物コンプレックス		なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし
ポリエ ステル	固有粘度	0.620	0.610	0.605	0.613	0.621	0.615	0.615	0.62
	L 値	56.4	56.0	56.3	57.1	55.8	56.1	55.9	51.0
	b 値	3.5	4.2	3.5	4.0	7.8	5.0	8.1	7.3

表 1 の結果から、本発明により D O P 中の亜鉛金属含有量を低減でき、コンプレックスがなく、しかも塩素（ハロゲン）原子含有量を低減することによるジエチレングリコールの形成による不溶物を抑えることができることが認められる。また亜鉛含有量を所定範囲とすることにより、アンチモン系触媒を用いた場合にもポリエステルの色調を白色に維

持できることが認められる。また、精製工程を選択することにより、有機不純物を低減させることができ、DOPの形状を粉末状で収得しうることが認められる。